

Patent number: JP2083373
Publication date: 1990-03-23
Inventor: YAGIHARA TOMIO; MATSUI NOBUO; HAMAMOTO ISAMI; HATANO HIROMI; MITSUKUMA KATSUNORI
Applicant: NIPPON SODA CO
Classification:
- international: C07D233/84; C07D233/86; C07D233/90; C07D249/04; C07D285/10; C07D293/04; C07D409/04
- european:
Application number: JP19880233627 19880920
Priority number(s): JP19880233627 19880920; JP19880120728 19880519

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2083373

NEW MATERIAL: A five-membered heterocyclic compound shown by formula I [R is alkyl which may be replaced with heterocyclic group, aralkyl, cycloalkyl, alkenyl or aryl; n is 0, 1 or 2; Y is H, cyano, carbamoyl, thiocarbamoyl or group shown by COOR<2> (R<2> is H, alkyl, aralkyl or aryl); R<1> is alkyl, aralkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, acyl, mercapto, amino, etc.; m is 0, 1 or 2 (when m is 2, R<1> may be the same or different); Z is C, N, S, Se, etc.; dotted line shows that each bond can take double bond]. **EXAMPLE:** 4-Cyano-5-phenylthioimidazole. **USE:** Useful as a raw hydrocarbon-intermediate for agricultural chemicals, drugs, perfume, dye, polymers, etc. **PREPARATION:** A compound shown by formula II is reacted with a compound shown by formula III (R<4> is H or alkyl; R<5> is alkyl) to give a compound shown by formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-83373

⑤Int.Cl.⁵
C 07 D 233/84
233/86
233/90

識別記号
A

庁内整理番号
7624-4C
7624-4C
7624-4C※

④公開 平成2年(1990)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全12頁)

⑤発明の名称 5員環の複素環化合物及びその製造方法

②特 願 昭63-233627

②出 願 昭63(1988)9月20日

優先権主張 ②昭63(1988)5月19日③日本(JP)①特願 昭63-120728

⑦発明者 八木原富男 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-12 日本曹達株式会社
水島工場内⑦発明者 松井宣夫 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田
原研究所内⑦発明者 浜本伊佐美 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田
原研究所内

⑦出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑦代理人 弁理士 横山吉美

最終頁に続く

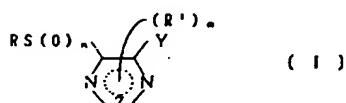
明細書

1. 発明の名称

5員環の複素環化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

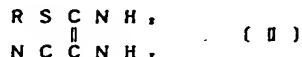
(1) 一般式 (I)



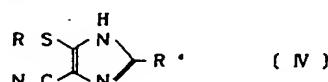
(式中、Rはヘテロ環基で置換されていてよいアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又は置換基を有してもよいアリール基を、nは0、1、2を、Yは水素、シアノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基又は式COOR' (式中、R'は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、R'は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、アシル基、メルカブト基、アミノ

基、置換基を有してもよいヘテロ環基又は式COOR' (式中、R'は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、mは0、1、2 (mが2のときR'は同一であっても相異っていてよい。)を、ZはC、N、S、Se、Cを表わし、点線は各結合が二重結合をとりうることを示す。)で表わされる化合物。

(2) 一般式 (II)

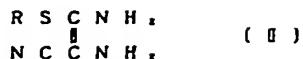


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (III) R'CO (OR')_m (式中、R'は水素もしくはアルキル基、R'はアルキル基を示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (IV)

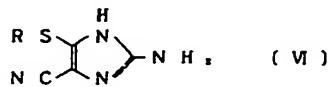


(式中、R及びR'は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式 (II)

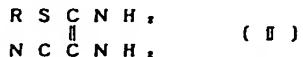


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (V) $\text{R}' \text{C} \text{N}$ (式中、R'はハロゲンを示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (VI)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

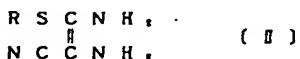
(4) 一般式 (II)



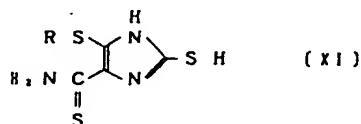
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (VII) $\text{R}' \text{C} \text{C} \text{H}_2 \text{C} \text{C} \text{H}_2$

(式中、R'はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (VIII)

(6) 一般式 (II)

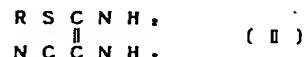


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物とCS₂とを反応させることを特徴とする一般式 (XI)



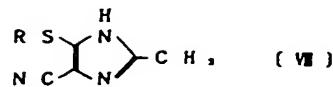
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(7) 一般式 (II)



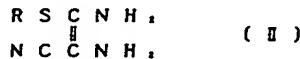
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (XII) $\text{R}' \text{C} \text{C} \text{H}_2 \text{C} \text{R}''$

(式中、R'及びR''は、アルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物と反応させ、次いで酸化させることを特徴とする一般式 (XIII)

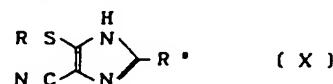


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(5) 一般式 (II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (IX) $\text{R}' \text{C} \text{H} \text{O}$ (式中R'はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ヘテロ環基又は式 $\text{C} \text{O} \text{O} \text{R}'$ (式中R'はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物と反応させ、次いで酸化させることを特徴とする一般式 (X)

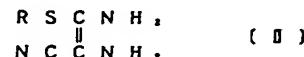


(式中、R及びR'は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

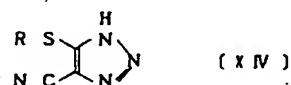


(式中、R、R'及びR''は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(8) 一般式 (II)

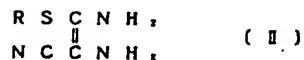


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と亜硝酸アルカリと反応させることを特徴とする一般式 (XIV)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(9) 一般式 (II)

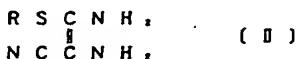


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と硫黄トランスファー試薬と反応させることを特徴とする一般式(XV)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(10) 一般式(II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と二酸化セレンと反応させることを特徴とする一般式(XVI)



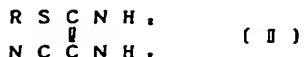
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

環のアルキル化もしくはアリール化、アゾ化合物とR'SHとのカップリング反応が主なものである。しかし複素環のハロゲン化はその制御条件が難しく、好ましくない反応が起こり、又好ましくない反応生成物がしばし得られる事が多く、目的とするハロゲン化複素環を得るのが困難な場合が多い。さらにチオキソ体やジアゾニウム塩を合成する時にそれぞれの複素環に応じた良い方法がなく、本発明のチオ基を有する複素環を合成する事は容易ではない。しかもシアノ基を有する複素環を合成するのは非常に困難といわざるをえない。

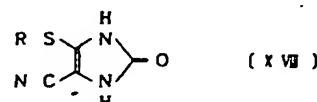
(発明が解決しようとする問題点)

含窒素複素環化合物は農薬、香料、ポリマーの原料等に使用されている利用範囲の広い化合物群である。特にシアノ置換複素環はシアノ基を他の官能基に変換出来るので、きわめて価値があると考えられる。さらにチオ基の導入により置換反応を行なうことによって、チオ基を他の求核試薬と置き換えることが可能となるため、いっそうの有用性が期待されるものである。

(11) 一般式(II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(XVII) R''C OR''' (式中、R'''は塩素又はイミダゾール基を示す。)とを反応させることを特徴とする一般式(XVII)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は5員環の複素環化合物及びその製造方法に関する。

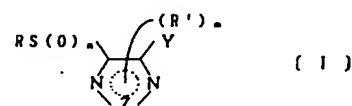
(従来の技術)

含窒素複素環にチオ基 (R'S基: R'は任意の置換基を示す) を導入するにはハロゲン置換複素環とR'SHの反応、チオキソ基を有する複素

本発明はチオ基を有するモノシアノ複素環を実用的に製造する方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

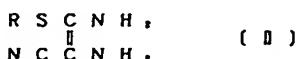
本発明は一般式(I)



(式中、Rはヘテロ環基で置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又は置換基を有してもよいアリール基を、nは0、1、2を、Yは水素、シアノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基又は式COOR' (式中、R'は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、R'は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、アシル基、メルカブト基、アミノ基、置換基を有してもよいヘテロ環基又は式COOR' (式中、R'は水素、アルキル基、アラル

キル基又はアリール基を示す。) で表わされる基を、 α は 0, 1, 2 (α が 2 のとき R' は同一であっても相異っていててもよい。) を、Z は C, N, S, Se, C を表し、点線は各結合が二重結合を示すことを示す。) で表わされる化合物及びその製造方法である。

本発明の化合物において、チオ基とシアノ基を同時に複素環に導入するためには下記一般式 (II) で示される、3 位に RS 基 (R は前記と同じ意味を示す。) をもつ 2, 3-ジアミノアクリロニトリル (以下 DAAN と略記する。)、あるいはその有機塩



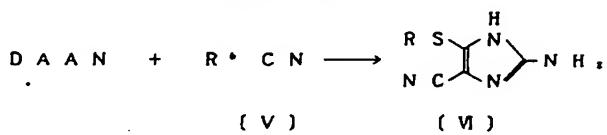
(α -トルエンスルホン酸塩等)、無機塩 (塩酸塩等) を出発原料として用いる。

(1) イミダゾールの製造法 (a)



うな有機酸、濃硫酸のような無機酸等が用いられる。

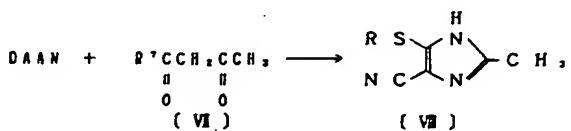
(2) イミダゾールの製造法 (b)



式中、 R' はハロゲンを示す。

反応溶媒はテトラヒドロフランのようなエーテル類やアセトニトリルのようなニトリル類、メタノール等のアルコール類が用いられるが、クロロホルム等のようなハロゲン化炭化水素でも使用出来る。反応温度は通常 0 度から室温で行なわれる。

(3) イミダゾールの製造法 (c)



式中、 R' はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示す。

反応溶媒はイミダゾールの製造法 (a) で示した溶媒

式中、 R' は水素もしくはアルキル基、 R' はアルキル基を示す。

なお、本発明において



イミダゾールを表現しているが、



れてもよい性質のものである。本発明の以下の、同様の化合物の記載においては 1 つの局在化された式によって化合物を表現した。

反応溶媒は通常エステル類例えば酢酸エステルが用いられるが、プロトン性の有機溶媒例えばエタノール、メタノールのようなアルコール等も用いられ、ニトリル類、エーテル類、芳香族炭化水素例えばトルエン等も用いても良い。又、それらの混合溶媒でも良い。

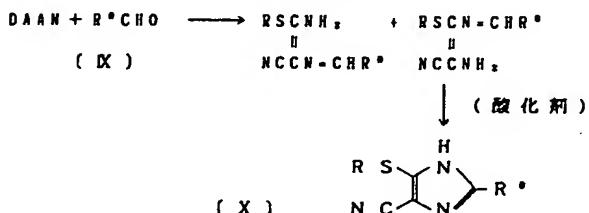
反応は室温から還流温度で行なわれる。

触媒は必要に応じて α -トルエンスルホン酸のよ

が用いられる。

反応の触媒として五酸化磷、硫酸等の無機酸やシエウ酸、 α -トルエンスルホン酸等の有機酸が用いられる。

(4) イミダゾールの製造法 (d)



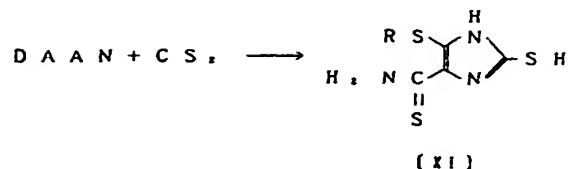
式中、 R' はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ヘテロ環基又は式 $COOR'$ (式中、 R' はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。) を示す。

シップ塩基の製造に際して原料に 2 種類のアミノ基があることからシップ塩基は (通常主生成物としてシアノ基側のアミノ基とのシップ塩基が得られる) 2 種の異性体が生成するが、異性体を分離しても、分離しなくとも得られるイミダゾールは同一物質である。

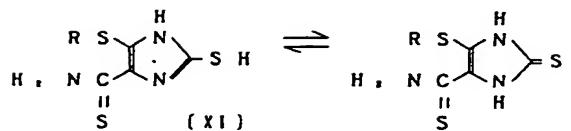
シップ塩基の製造時の反応溶媒はイミダゾールの製造法(d)で示した溶媒が用いられる。脱水触媒は五酸化磷等が適時使用される。シップ塩基は通常、反応系から沈殿析出するので速速してそのまま用いるか、通常の方法で精製したものを用いる。シップ塩基のイミダゾールへの環化反応は適当な酸化剤を用いて行なわれる。酸化剤は硝酸、亜臭素酸ナトリウム、二酸化セレン等の無機酸化剤、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンジキノン、N-ハローコハク酸イミド等の有機酸化剤が用いられる。

反応溶媒は用いる酸化剤により適時選ばれる。無機酸化剤であれば水や水-ジオキサン系が用いられ、有機酸化剤であればクロロホルム等のハロゲン化炭化水素、酢酸エチルのようなエステル類、ジメチルホルムアミドのようなホルムアミド類、トルエンなどの芳香族炭化水素、あるいはそれらの混合溶媒が使用される。

(5) イミダゾールの製造法(e)



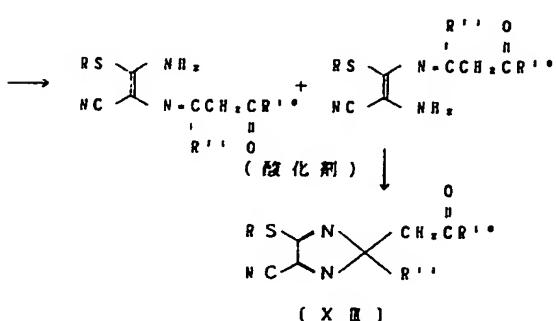
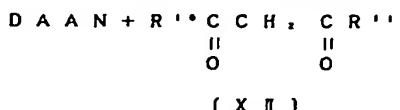
(XII) は



で示される互変異性をとる。

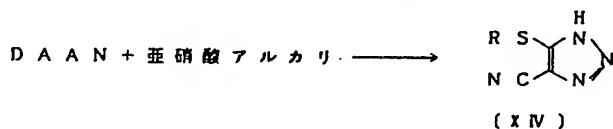
反応溶媒はエタノールのようなアルコール類、DMF、DMSO等が用いられ、トリエチルアミン等の塩基の存在下で行われる。

(6) イソイミダゾールの製造法

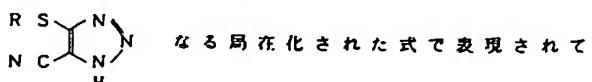


R''_1 、 R''_2 はアルキル基又はアリール基を示す。シップ塩基生成の条件、反応溶媒の種類、酸化剤の種類等はイミダゾールの製造法(d)と同様である。

(7) 1, 2, 3-トリアゾールの製造法



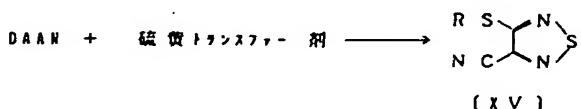
なお、(XV)なる局在化された式によって1, 2, 3-トリアゾールを表現しているが、



いてもよい性質のものである。

DAANと亜硝酸カリ、亜硝酸ソーダ等の亜硝酸アルカリとの反応により得られる。反応溶媒は水あるいは水-酢酸系が用いられる。

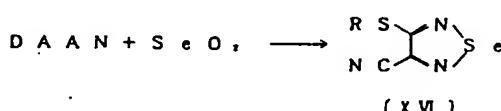
(8) 1, 2, 5-チアジアゾールの製造法



DAANと硫黄トランスクーラー剤 (sulfur transfer reagent)、例えば塩化チオニル、塩化硫黄などとの反応で得られる。

反応溶媒はテトラヒドロフランのようなエーテル類が用いられるが、クロロホルム等のようなハロゲン化炭化水素も用いられる。

(9) 1, 2, 5-セレナジアゾールの製造法

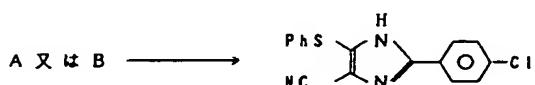


DAANと二酸化セレンとの反応で得られる。

PbS-DAAN 2.87g をエタノール 30 mL に溶解した溶液に p-クロロベンズアルデヒド 2.3g を加え室温にて2時間反応させた。反応終了後析出した結晶を過濾し、結晶部をエタノールより再結晶して目的物(A) 3.5 gを得た。更に、母液部及び再結晶母液を合わせ、溶液を留去後、カラムクロマトグラフィーにより目的物(A) 0.7g (1次晶とのトータル収率 89.3%、m.p. 137.5~139 °C) とその異性体(B) 0.3 g (収率 6.4%、m.p. 145~147 °C)を得た。

A、Bの構造は NMR、IR、MASSスペクトルから同定したが、特に、AはX線回折により決定した。

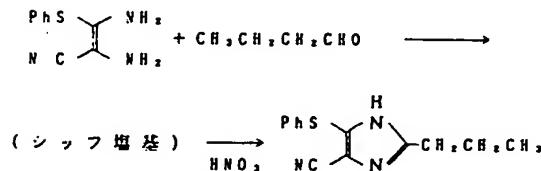
(2) 2-(p-クロロフェニル)-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾールの合成



Aの硝酸酸化法で得られた化合物のIRスペクトルとBのNCS酸化法で得られた化合物のIRスペクトルは完全に一致した。

実施例4

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-アプロピル-イミダゾール(化合物番号16)



PbS-DAANとn-アブチルアルデヒドとから調製したシップ塩基1.04 gをジオキサン6 mLに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.63 gを15°Cにて滴下した。滴下後更に同温度で2時間反応させた後、冷水をあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶液を留去し、残渣をベンゼンにて再結晶して、目的物 0.63 gを得た。収率 61.7%

m.p. 152.5~154 °C

Aを用いる硝酸酸化法

A 1.57 gをジオキサンに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.79 gを15~20°Cで滴下した。滴下後、更に同温度で3時間反応させた後、冷水100 mLにあけ、ベンゼンにて抽出した。ベンゼン層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶液を留去し、残渣をエタノールにて再結晶して目的物0.28 gを得た。更に母液部を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物0.27 gを得た。

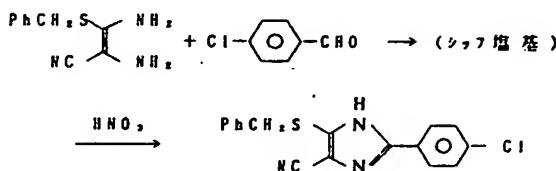
収率 35.3%、m.p. 234~6 °C

Bを用いるN-クロロコハク酸イミド(以下NCSと略記する)酸化法

B 0.2g、ニコチニアミド0.1gを5 mLのDMFにとかし、室温でNCS 0.1gを搅拌しながら加えた。30分後反応混合物に酢酸エチル50 mL、塩和食塩水50 mLを加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶液を留去して残る結晶をベンゼンから再結晶して、0.1 gの白色結晶を得た。収率 52%。

実施例5

4(5)-ベンジルチオ-2-(p-クロロフェニル)-5(4)-シアノ-イミダゾール(化合物番号17)

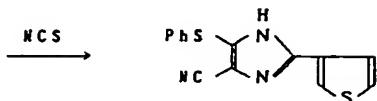
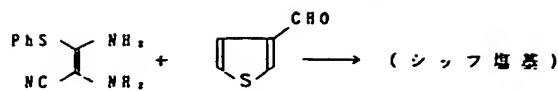


PbCH₂S-DAANとp-クロロベンズアルデヒドとから調製したシップ塩基0.85 gをジオキサン5 mLに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.71 gを15°Cにて滴下した。滴下後、更に同温度で3.5時間反応させた後、反応液を水にあけ、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶液を留去し、残渣をベンゼンにて洗浄し目的物 0.3 gを得た。収率 35.4%
m.p. 221 °C (分解)

実施例6

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-チ

オフェン-イミダゾール (化合物番号 8)

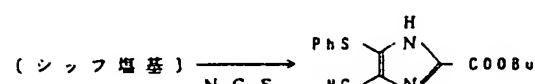
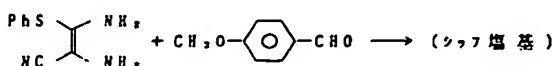


PhS-DAAN と 3-チオフェンアルデヒドから調製した Schiff 塩基 1.4 g、ニコチニアミド 0.6 g を 10 時間の DMF にとかし、NCS 0.8 g を室温で加えた。発熱反応が起りそのまま 2 時間攪拌した。沈澱物を遠心した液に水を加えると結晶が析出するのでアセトンにとかし活性炭で処理した。目的物が 1.1 g (収率 78.6%) 得られた。

m.p. 198~201 °C

実施例 7

4(5)-シアノ-2-(p-メトキシフェニル)-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 14)

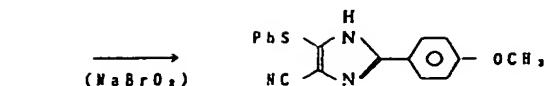


PhS-DAAN と グリオキシル酸ブチルから調製した Schiff 塩基 1.9 g、トリエチルアミン 0.7 g をクロロホルム 100 mL にとかした溶液に NCS 0.9 g を室温で攪拌しながら加えた。2 時間後反応溶液に水 100 mL を加えて分液したのちクロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ベンゼン-酢酸エチル = 4 : 1) で精製を行ない 1.1 g (収率 58%) の結晶を得た。

m.p. 128.5~129.5 °C

実施例 9

4(5)-シアノ-2-メチル-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 3)

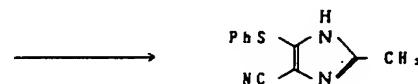


PhS-DAAN と p-メトキシベンズアルデヒドから調製される Schiff 塩基 1 g を 20 mL のジオキサンにとかし、室温で 20 時間の水にとかした亜氯酸ナトリウム 0.9 g を攪拌しながら加えた。発熱反応が起り、反応液は希青色から褐色に変化した。析出した結晶を遠心し、ベンゼン-酢酸エチルから再結晶を行うと 0.4 g (収率 40%) の目的物が得られた。m.p. 182.5~184 °C。このものの IR スペクトルは硝酸酸化法で得られたもののスペクトルと完全に一致した。

実施例 8

2-ブトキシカルボニル-4(5)-シアノ-5

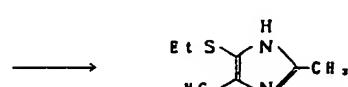
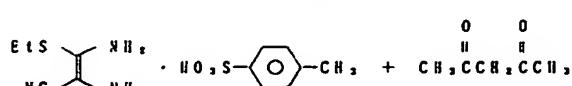
(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 12)



PhS-DAAN 1.9 g をエタノール 10 mL に溶解し、この溶液にアセチルアセトン 1.1 g を加え、次に 20~30 °C で五酸化リン 0.4 g を 4 回に分けて添加した。更に室温で 2.5 時間反応した後反応混合物を水にあけ析出した結晶を遠心した。得られた結晶を乾燥後、酢酸エチルベンゼン混合溶媒にて再結晶して、目的物を 1.6 g 得た。収率 74%
 m.p. 174~175 °C

実施例 10

4(5)-シアノ-5(4)-エチルチオ-2-メチルイミダゾール (化合物番号 18)



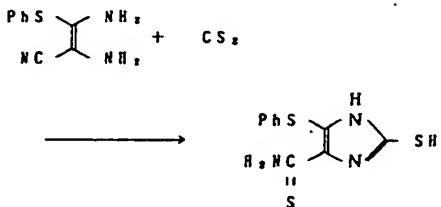
EtS-DAAN の p-トルエンスルホン酸塩 3.15

g を炭酸ソーダで中和して得られた PhS-DAAN をエタノール 20 mL に溶解し、この溶液にアセチルアセトン 1.1 g を加えた。次に五酸化リン 0.4 g を 5~10°C にて 4 回に分けて添加し、同温度で 2 時間反応した。反応終了後、反応液を水にあけ、カ性ソーダ水溶液で中和して、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣をベンゼンにて洗浄して目的物を 0.75 g 得た。收率 45%

m.p. 148~149°C

実施例 1.1

2-メルカブト-5-フェニルチオイミダゾール-4-チオカルボキサミド (化合物番号 2.2)

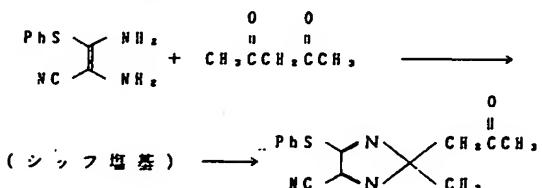


PhS-DAAN 3.82 g のエタノール 20 mL の溶液に二硫化炭素 2.3 g 及びトリエチルアミン 2.22 g を加

m.p. 252~255°C (分解)

実施例 1.3

4(5)-シアノ-2-メチル-2-(2-オキソプロピル)-5(4)-フェニルチオイソイミダゾール (化合物番号 2.5)

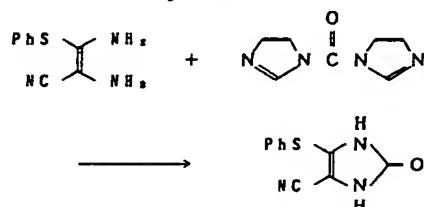


PhS-DAAN とアセチルアセトンから調製したシップ塩基 2.7 g、ニコチニアミド 1.3 g を DMF 10 mL にとかした溶液に、冰水で冷却しながら NCS 1.6 g を徐々に加えた。室温で 1 時間攪拌した後、100 mL 水中に反応混合物を注ぎ、酢酸エチル 50 mL で抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後の残渣 (約 3.2 g) をカラムクロマトグラフィーで処理をすると油状生成物が得られ、その後結晶化したのでベンゼン-ヘキサンから再結晶を行い 1.1 g (收率 38%) の目的物を得た。m.p. 89~90°C

え還流下 3 時間反応させた。反応終了後、反応液を水にあけて、酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣を酢酸エチル-ベンゼンの混合溶媒で洗浄して目的物 1.3 g を得た。收率 24.3% m.p. 230°C (分解)

実施例 1.2

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-イミダゾロン (化合物番号 3.3)



PhS-DAAN 1.9 g を 100 mL のクロロホルムにとかした溶液に室温でカルボニルジイミダゾール 2 g を加えた。わずかな発熱があり、10 分後に結晶が析出した。結晶を遠心し水で充分洗浄しエタノールから (同時に活性炭で処理) 再結晶を行ない、0.6 g (收率 30%) の白色生成物を得た。

実施例 1.4

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2,3-トリアゾール (化合物番号 3.1)



PhS-DAAN 1.9 g を水 5 mL と酢酸 1.2 g の溶液に懸濁し、10~15°C にて亜硝酸ナトリウム 0.8 g を水 2 mL に溶解した溶液を加えた。室温にて 30 分反応後酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を留去した。残渣を炭酸ナトリウムに溶解し、不溶物を除去後、濃塩酸にて酸性とし、酢酸エチルで抽出した後、溶媒を留去して、得られる残渣をベンゼンにて再結晶して目的物 1.2 g を得た。收率 59.4% m.p. 118~119.5°C

実施例 1.5

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2,5-チアジアゾール (化合物番号 2.7)



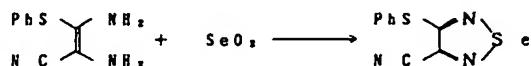
PhS-DAAN 2 g、トリエチルアミン 0.2 g をテトラヒドロフラン 100 mL にとかし、0 ℃ で塩化チオニル 2.5 g を徐々に加えた。滴下終了後室温で 2 時間攪拌した。

テトラヒドロフランを溜去して残る残渣に酢酸エチル 100 mL を加え飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。酢酸エチルを溜去し、1.9 g の半油状結晶を、ヘキサンから再結晶を行うと針状結晶 1 g (収率 46%)を得た。

m.p. 39-40 ℃

実施例 16

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2-セレナジアゾール (化合物番号 28)



を酢酸エチルより再結晶して目的物 2.9 g を得た。

収率 67% m.p. 207-209 ℃

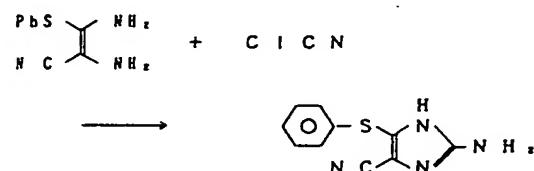
上記実施例を含めて、本発明化合物の代表例を第 1 表に示す。

PhS-DAAN 0.5 g を酢酸エチル 30 mL にとかし、硫酸マグネシウム 1 g を加え、攪拌しながら酸化セレン 1.5 g を加えた。30 分後反応混合物に活性炭を加えて过滤し、滤液を溜去して残る結晶をベンゼン-ヘキサンを用いて再結晶を行い 0.5 g (収率 70%) の淡黄色針状結晶を得た。

m.p. 119-121.5 ℃

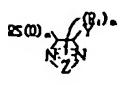
実施例 17

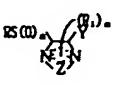
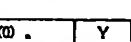
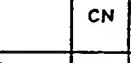
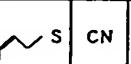
2-アミノ-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 36)

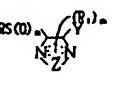


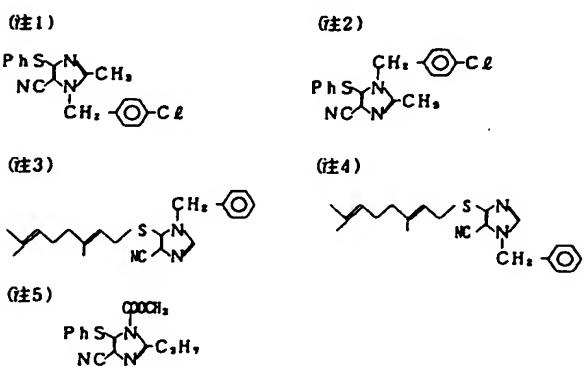
クロロシアン 1.23 g のテトラヒドロフラン溶液に 5-10 ℃ で PhS-DAAN 3.82 g を加え、10 ℃ で 10 時間反応した。反応後、反応液を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を水洗して、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を溜去した。残渣

化合物番号	RS(O) ₂ -C(=O)-NH ₂				物理恒数 ()融点 ℃
	環の構造	RS(O) ₂	Y	R ₁	
1	イミダゾール	PhS	CN	—	(164-165)
2	イミダゾール	(H)-S	CN	2-CH ₃	(188-189)
3	イミダゾール	PhS	CN	2-CH ₃	(174-175)
4	イミダゾール	Br-Ph-S	CN	2-CH ₃	(166-168)
5	イミダゾール	P-Ph-O-Ph-S	CN	2-CH ₃	(198-200.5)
6	イミダゾール	CH ₃ -Ph-O-Ph-S	CN	2-CH ₃	(178-180.5)
7	イミダゾール	CH ₃ -O-CH ₂ -S	CN	2-CH ₃	(146-148)
8	イミダゾール	PhS	CN	2-CH ₂	(198-201)
9	イミダゾール	PhS	CN	2-CH ₂	(225-227)

化合物番号	RS(O) 				物理恒数 () 融点℃
	置換基	RS(O) 	Y	R ₁	
10	イミダゾ-6	PhS	CN		(185-186.5)
11	イミダゾ-6	PhS	CN		(167-169)
12	イミダゾ-6	PhS	CN	2-COOCH ₃ H ₅	(128.5-129.5)
13	イミダゾ-6	PhS	CN		(234-236)
14	イミダゾ-6	PhS	CN		(182.5-184)
15	イミダゾ-6	PhS	CN	2-C ₂ H ₅	(169-170.5)
16	イミダゾ-6	PhS	CN	2-C ₂ H ₅	(152.5-154)
17	イミダゾ-6	PhCH ₂ S	CN		221 分解
18	イミダゾ-6	C ₆ H ₅ S	CN	2-CH ₃	(148-149)

化合物番号	RS(O) 				物理恒数 () 融点℃
	置換基	RS(O) 	Y	R ₁	
19	イミダゾ-6	PhSO ₂	CN	2-CH ₃	(250-253)
20	イミダゾ-6	PhS	CN	1-CH ₃  2-CH ₃ (注1)	(90.5-91.5)
21	イミダゾ-6	PhS	CN	2-CH ₃ 1-CH ₃  2-CH ₃ (注2)	(113.5-114.5)
22	イミダゾ-6	PhS	CSNH ₂	2-SH	230 分解
23	イミダゾ-6		CN	1-CH ₃  (注3)	¹³ 1.5685
24	イミダゾ-6		CN	1-CH ₃  (注4)	¹³ 1.5714
25	イミダゾ-6	PhS	CN	2-CH ₃ , 2-CH ₂ COH ₂	(89-90)
26	イミダゾ-6	PhS	CN	2-CH ₃ , 2-CH ₂ COH ₂	¹³ 1.6058
27	1,2,5- イミダゾ-6	PhS	CN	—	(39-40)

化合物番号	RS(O) 				物理恒数 () 融点℃
	置換基	RS(O) 	Y	R ₁	
28	1,2,5- イミダゾ-6	PhS	CN	—	(119-121.5)
29	1,2,5- イミダゾ-6	PhSO ₂	CN	—	(157-159.5)
30	1,2,5- イミダゾ-6	PhSO ₂	CN	—	(181.5-184)
31	1,2,3- イミダゾ-6	PhS	CN	—	(118-119.5)
32	イミダゾ-6	PhS	CN	2-C ₂ H ₅ , 1-COOCH ₃ (注5)	¹³ 1.5879
33	2-イミダゾ-6	PhS	CN	—	252-255 分解
34	イミダゾ-6	PhSO ₂	COMH ₂	2-CH ₃	(280-282)
35	イミダゾ-6	PhSO ₂	COMH ₂	2-CH ₃	(203-204)
36	イミダゾ-6	PhS	CN	2-NH ₂	(207-209)



(発明の効果)

本発明の化合物は、農薬、香料、染料、ボリマー等の原料ないし中間体として有用であり、D A A N を出発原料として工業的に有利に製造できる。

出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉美

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 249/04		7624-4C
285/10		7431-4C
293/04		7431-4C
409/04	233	6742-4C

⑥発明者 波多野 裕美 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

⑥発明者 三熊 克典 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-12 日本曹達株式会社水島工場内